

TABLE DES MATIÈRES

PARTIE I : ARCHITECTURE MOLÉCULAIRE

CHAPITRE 1 : CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME.

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS 2

I. Description de l'état quantique d'un électron	3
1. Nature ondulatoire des particules	3
2. Nombres quantiques associés à l'orbitale atomique	5
3. Énergie des orbitales atomiques	6
4. Représentation des orbitales atomiques	8
5. Nombres quantiques de spin : s et m_s	11
II. Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental	12
1. Définitions	12
2. Configuration électronique d'un atome : règles de remplissage	12
3. Règle de Hund	14
4. Électrons de cœur et de valence	16
5. Configuration électronique fondamentale des ions	16
III. La classification périodique	17
1. Structure de la classification périodique actuelle	17
2. Évolution des propriétés atomiques dans la classification périodique	19
3. Familles	23
IV. Conclusion	24
EXERCICES	25
CORRECTION DES EXERCICES	28

CHAPITRE 2 : LIAISONS COVALENTES LOCALISEES 35

I. La liaison covalente localisée	35
1. Théorie de Lewis	35
2. Lien avec la structure électronique des atomes	40
3. Extensions de la règle de l'octet (atomes de période $n \geq 3$)	42
4. Méthodologie d'écriture de la formule de Lewis d'une entité polyatomique	43
II. Prédiction de la géométrie des molécules : théorie VSEPR	44
1. Principe de la théorie VSEPR	44
2. Géométrie de l'environnement électronique d'un atome	45
3. Géométrie de la molécule	45
4. Modification des angles entre les liaisons	47
III. Caractéristiques des liaisons chimiques	48
1. Origine et stabilité de la liaison chimique	48
2. Paramètres de liaison	49
IV. Conclusion : Limites du modèle de Lewis	51
EXERCICES	52
CORRECTION DES EXERCICES	54

CHAPITRE 3 : LIAISONS COVALENTES DÉLOCALISÉES	62
I. Présentation des orbitales moléculaires des molécules diatomiques	62
1. Méthode générale	62
2. Molécules diatomiques homonucléaires	63
3. Molécules diatomiques hétéronucléaires	67
II. Délocalisation électronique	67
1. Mise en évidence de la délocalisation électronique : étude du buta-1,3-diène	68
2. Théorie de la mésomérie	70
3. Mésomérie et structure géométrique	73
III. L'aromaticité	74
1. Le cas du benzène	74
2. Critères d'aromaticité	76
IV. Conclusion	79
EXERCICES	80
CORRECTION DES EXERCICES	82

CHAPITRE 4 : LES FORCES INTERMOLECULAIRES	87
I. Les forces non spécifiques	87
1. Forces attractives : interactions de Van der Waals	87
2. Forces répulsives	91
3. Interaction totale	92
II. Les forces spécifiques : la liaison hydrogène	94
1. Mise en évidence expérimentale	94
2. Description de la liaison hydrogène	97
3. Conséquences de la liaison hydrogène sur les propriétés physico-chimiques	98
III. Conséquences des forces intermoléculaires en milieu biologique	99
1. Structure spatiale des protéines	99
2. Rôle dans l'activité enzymatique	101
3. Structure de l'ADN	101
4. Stabilité des membranes lipidiques	103
IV. Conclusion	104
EXERCICES	105
CORRECTION DES EXERCICES	107

PARTIE II: CINÉTIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE 1 : VITESSE DE RÉACTION EN SYSTÈME FERMÉ	114
I. Évolution d'un système physico-chimique en réaction chimique	114
1. Coefficients stœchiométriques algébriques	114
2. Avancement de la réaction	115
3. Aspects cinétique et thermodynamique d'une réaction chimique	118
II. Définition de la vitesse de réaction en système fermé	119
1. Vitesse de réaction globale ou vitesse spécifique	119
2. Cas des systèmes homogènes isochores	119
3. Vitesse de formation et de disparition	120
4. Facteurs cinétiques	120
III. Influence de la concentration à température constante	121
1. Ordre d'une réaction	121
2. Cas particulier : loi de Van't Hoff	123

IV. Influence de la température	123
1. Loi semi-empirique d'Arrhenius	123
2. Applications	124
V. Études de quelques réactions totales d'ordre simple	124
1. Méthode en cinétique formelle	124
2. Réaction d'ordre 0	125
3. Réaction d'ordre 1	126
4. Réaction d'ordre global 2	126
VI. Méthodes expérimentales d'étude de la cinétique	129
1. Objectifs	129
2. Méthodes de mesure de $[A] = f(t)$	129
3. Détermination de l'ordre global et de la constante de vitesse d'une réaction	131
4. Détermination des ordres partiels d'une réaction	133
5. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation d'une réaction	134
VII. Conclusion	134
EXERCICES	135
CORRECTION DES EXERCICES	140

CHAPITRE 2 : ÉTUDE DE QUELQUES RÉACTIONS COMPLEXES

151

I. Réactions opposées	151
1. Schéma de réaction	151
2. Bilan cinétique	152
3. Résolution	153
4. Représentation graphique	154
5. Constante d'équilibre thermodynamique et constantes de vitesse	155
II. Réactions successives	156
1. Schéma de la réaction	156
2. Bilan cinétique	156
3. Résolution	157
4. Représentation graphique	158
5. Cas où $k_2 \gg k_1$	158
III. Réactions parallèles	160
1. Schéma de la réaction	160
2. Bilan cinétique	160
3. Résolution	161
4. Représentation graphique	162
5. Propriété remarquable	162
IV. Conclusion	162
EXERCICES	163
CORRECTION DES EXERCICES	167

CHAPITRE 3 : MÉCANISMES RÉACTIONNELS

180

I. Processus élémentaire	180
1. Définitions	180
2. Loi cinétique de Van't Hoff	182
3. Aspect énergétique	182
4. Aspect géométrique d'un processus élémentaire	185

II. Mécanismes réactionnels complexes	186
1. Intermédiaires réactionnels	186
2. Élaboration d'un mécanisme réactionnel	188
3. Approximations	188
4. Différents types de mécanismes	190
III. Application : étude de quelques réactions	192
1. Méthode générale	192
2. Réactions complexes par stades	193
3. Réaction complexe en chaîne linéaire : chloration du méthane	195
IV. Conclusion	198
EXERCICES	199
CORRECTION DES EXERCICES	203
CHAPITRE 4 : NOTIONS DE CONTRÔLE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE	209
I. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique	209
1. Position du problème	209
2. Équilibre chimique non atteint : réaction sous contrôle cinétique	210
3. Équilibre chimique atteint : réaction sous contrôle thermodynamique	211
4. Facteurs influençant le mode de contrôle	212
5. Exemples	213
II. Postulat de Hammond	215
1. Énoncé	215
2. Cas d'un processus élémentaire exothermique	215
3. Cas d'une réaction endothermique	215
4. Applications	216
III. Conclusion	221
EXERCICES	222
CORRECTION DES EXERCICES	224
CHAPITRE 5 : LA CATALYSE	231
I. Caractères généraux de la catalyse	231
1. Définition d'un catalyseur	231
2. Différents types de catalyse	232
3. Mode d'action des catalyseurs	232
4. Sélectivité des catalyseurs	233
II. La catalyse homogène	233
1. Catalyse en phase gazeuse	233
2. Catalyse acido-basique	234
3. Catalyse rédox	237
III. La catalyse enzymatique	238
1. Généralités	238
2. Modèle de Michaelis et Menten	240
3. Existence d'inhibiteurs	242
4. Influence de la température	243
5. Influence du pH	243
IV. Conclusion	243
EXERCICES	244
CORRECTION DES EXERCICES	246

PARTIE III : THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE 1 : DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTÈME PHYSICO-CHIMIQUE EN ÉVOLUTION 252

I. Système thermodynamique	252
1. Système et milieu extérieur	252
2. Échanges avec le milieu extérieur	252
3. État d'un système	255
4. Notion de phase d'un système	257
II. Description de l'état d'un système physico-chimique	258
1. Système physico-chimique	258
2. Variables d'état d'un système physico-chimique	258
3. Fonctions d'états	261
4. État d'équilibre thermodynamique d'un système	263
5. Transformations d'un système physico-chimique	263
III. États standard	264
1. Pression standard	264
2. État standard d'un constituant physico-chimique	265
3. État standard de référence d'un élément chimique	266
IV. Grandeurs standard	267
1. Définition	267
2. Énergie interne et enthalpie molaires standard	267
3. Approximations importantes sur les grandeurs molaires	267
4. Capacités thermiques molaires standard	268
5. Grandeurs standard de solutions idéales	268
V. Conclusion	270

CHAPITRE 2 : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉ À LA RÉACTION CHIMIQUE 271

I. Expression de l'enthalpie d'un système fermé en évolution chimique	271
1. Constituant pur dans sa phase	271
2. Mélange monophasé idéal de constituants	271
3. Système polyphasé	272
4. Expression approchée de l'enthalpie en fonction de ξ	272
II. Bilans énergétiques	273
1. Application du premier principe de la thermodynamique	273
2. Énergie thermique transférée lors d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique	273
3. Énergie thermique transférée lors d'une transformation isobare	274
III. Enthalpie de réaction	275
1. Variation de l'enthalpie d'un système en évolution chimique	275
2. Expression de l'enthalpie de réaction	275
3. Enthalpie standard de réaction	276
4. Relation entre enthalpie de réaction et enthalpie standard de réaction	276
5. Signification physique de l'enthalpie de réaction	277
6. Détermination expérimentale des enthalpies de réaction	278
7. Relation entre $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$	279
8. Variation des enthalpies standard de réaction avec la température	280

IV. Détermination des enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation	281
1. Enthalpie standard de formation d'une espèce chimique	281
2. Loi de Hess	283
V. Enthalpie standard de réactions particulières	285
1. Enthalpie standard de dissociation d'une liaison, énergie de liaison	285
2. Enthalpie standard d'ionisation, énergie d'ionisation	288
3. Enthalpie standard d'attachement électronique, affinité électronique	288
4. Enthalpies standard de changement d'état	289
5. Enthalpie standard de combustion	290
6. Généralisation des cycles thermodynamiques	290
7. Transformations adiabatiques	292
VI. Conclusion	293
EXERCICES	294
CORRECTION DES EXERCICES	297

CHAPITRE 3 : CRITÈRES D'ÉQUILIBRE ET D'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE À TEMPÉRATURE ET PRESSION CONSTANTES	305
I. Équilibre chimique, constante thermodynamique d'équilibre	305
1. Notion d'équilibre chimique	305
2. Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$.	306
II. Expression de la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$	307
1. Activité d'un constituant	307
2. Constantes thermodynamiques d'équilibre de divers systèmes physico-chimiques	308
3. Combinaisons linéaire d'équilibres	310
III. Composition d'un système à l'équilibre chimique	311
1. Variance d'un équilibre	311
2. Théorème des phases ou théorème de Gibbs	312
3. Application : systèmes à l'équilibre chimique	313
IV. Influence de la température sur $K^\circ(T)$	315
1. Déplacement d'un équilibre chimique	315
2. Loi de Van't Hoff	316
3. Relation de Van't Hoff	318
4. Température d'inversion	318
V. Sens d'évolution d'un système fermé à pression et température constantes	320
1. Quotient de réaction Q_r	320
2. Sens d'évolution à température et pression constantes	320
VI. Conclusion	322
EXERCICES	323
CORRECTION DES EXERCICES	326

PARTIE IV : SOLUTIONS AQUEUSES

CHAPITRE 1 : PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES	336
I. La molécule d'eau	336
1. Structure et propriétés de la molécule H_2O .	336
2. L'eau liquide	337
II. L'eau solvant	337
1. Obtention d'une solution aqueuse : dissolution	337
2. Interactions solvant-solutés en solution	338
3. Dissolution d'un solide ionique	340
4. Dissolution d'un composé covalent polaire	341
5. Dissolution d'un composé moléculaire	342
III. Conductivité d'une solution électrolytique	342
1. Expression de la conductivité d'une solution	342
2. Électrolytes forts et électrolytes faibles	345
3. Effet de la dilution sur les électrolytes forts et faibles, conductivités molaires limites	346
4. Mesures conductimétriques	347
IV. Conclusion	347
EXERCICES	348
CORRECTION DES EXERCICES	349
CHAPITRE 2 : RÉACTIONS ACIDE-BASE ET CALCULS DE pH	352
I. Couples acide-base en solution aqueuse	352
1. Acidité et basicité selon Brønsted-Lowry	352
2. Réaction acide-base selon Brønsted-Lowry	352
3. Couples acide-base	352
4. L'eau, espèce amphotère	357
II. Constante d'acidité et de basicité d'un couple. Cas de l'eau	357
1. Relation de Guldberg et Waage en solution aqueuse	357
2. Définition du pH	358
3. Constantes d'acidité et de basicité	358
4. Produit ionique de l'eau	360
5. Relation entre pK_a , pK_b et pK_c	360
III. Domaines et diagrammes de prédominance	361
1. Domaines de prédominance	361
2. Diagrammes de prédominance	362
3. Courbes de distribution	363
4. Domaines de prédominance : cas des polyacides	363
IV. Réactions acide-base équilibrées, réactions acide-base totales	365
1. Force relative des acides et des bases, échelle de pK_a	365
2. Réactions équilibrées, réactions totales, réactions négligeables	366
3. Échelle de pK_a dans le solvant eau	367
V. Calculs de pH en solution aqueuse.	369
1. Méthodes de calcul	369
2. pH de solutions d'acides ou de bases seules	372
3. pH de mélanges particuliers d'acides et de bases	377
4. pH de divers mélanges d'acides et de bases	381
VI. Conclusion	384
EXERCICES	385
CORRECTION DES EXERCICES	388

CHAPITRE 3 : DOSAGES ACIDO-BASIQUES **399**

I. Introduction aux dosages	399
1. Définitions	399
2. Caractéristiques d'un titrage	399
II. Aspect expérimental des titrages acido-basiques	401
1. Titrages pH-métriques	401
2. Titrages conductimétriques	405
III. Titrages acides forts-bases fortes	408
1. Titrage pH-métrique d'un monoacide fort par une monobase forte	408
2. Titrage pH-métrique d'une monobase forte par un monoacide fort	409
IV. Titrage de monoacides faibles et de monobases faibles	411
1. Titrage pH-métrique d'un monoacide faible par une base forte	411
2. Titrage conductimétrique d'un monoacide faible par une monobase forte	415
3. Titrage pH-métrique d'une monobase faible par un acide fort	416
V. Titrage des polyacides et des polybases	418
1. Cas idéal : acidités ou basicités bien séparées	418
2. Cas non-idéaux	420
VI. Pouvoir tampon – solutions tampon	421
1. Définition du pouvoir tampon	421
2. Expression du pouvoir tampon d'un mélange AH/A ⁻	421
3. Pseudo-tampons	423
4. Évolution du pouvoir tampon au cours d'un dosage	423
VII. Conclusion	424
EXERCICES	425
CORRECTION DES EXERCICES	429

PARTIE V : CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE 1 : REPRÉSENTATION ET NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE **442**

I. Formule et représentations des molécules organiques	442
1. Formule brute	442
2. Formules planes	446
3. Représentations des structures spatiales des molécules	447
II. Nomenclature des composés organiques	450
1. Nomenclature des hydrocarbures	450
2. Nomenclature des fonctions faisant intervenir un hétéroatome	455
3. Composés polyfonctionnels. Règles de priorité entre fonctions	461
III. Isomérisation	463
1. Définition	463
2. Isomérisation de constitution	463
3. Stéréoisomérisation	465
IV. Conclusion	465
EXERCICES	466
CORRECTION DES EXERCICES	469

CHAPITRE 2 : STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES	479
PARTIE A : STÉRÉOCHIMIE DE CONFORMATION	479
I. Stéréochimie de conformation des alcanes linéaires	479
1. Définitions	479
2. Cas de l'éthane	479
3. Cas du butane	481
II. Stéréochimie de conformation des cyclohexanes	482
1. Étude du cyclohexane	482
2. Cyclohexanes monosubstitués	484
3. Cyclohexanes disubstitués	485
4. Conformations bloquées	486
PARTIE B : STÉRÉOCHIMIE DE CONFIGURATION	487
I. Définitions	487
1. Configuration	487
2. Énantiomères	487
3. Diastéréoisomères	487
II. Énantiomérie - chiralité des molécules	487
1. Condition de chiralité ; principe de Pasteur	487
2. Manifestation expérimentale : activité optique	488
3. Cas du carbone asymétrique	489
4. Chiralité sans carbone asymétrique	496
III. Diastéréoisomérie	496
1. Molécules possédant plusieurs centres asymétriques	496
2. Diastéréoisomérie due à une double liaison	499
IV. Propriétés physico-chimiques et biologiques des stéréo-isomères de configuration	500
1. Énantiomères	500
2. Diastéréoisomères	503
V. Séparation des énantiomères	504
1. Séparation mécanique d'énantiomères cristallisés (Pasteur, 1848)	504
2. Séparation par formation de diastéréoisomères	504
3. Dédoublement cinétique	505
PARTIE C : STÉRÉOCHIMIE DU GLUCOSE	506
I. Présentation du glucose	506
II. Configuration ouverte du glucose naturel	506
III. Formes cycliques du glucose naturel	507
1. Cyclisation du glucose par hémiacétalisation intramoléculaire	507
2. Conformations des anomères α et β .	508
3. Mutarotation du glucose	509
IV. Conclusion	509
EXERCICES	510
CORRECTION DES EXERCICES	515

CHAPITRE 3 : RÉACTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE

526

I. Les réactions en chimie organique

526

1. Réactifs et substrats 526
2. Différents types de réactions 529
3. Effet de gêne stérique 532
4. Sélectivité d'une réaction 532

II. Effets électroniques et conséquences sur la réactivité

534

1. Polarisation d'une liaison 534
2. Polarisabilité des liaisons 534
3. Effet électronique exercé par un groupe au sein d'une molécule 535
4. Conséquences des effets électroniques 538
5. Réactivité des intermédiaires réactionnels 541
6. Remarque : importance du solvant 543

III. Conclusion

544

EXERCICES

545

CORRECTION DES EXERCICES

548

CHAPITRE 4 : LES COMPOSÉS À DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE

556

I. Présentation générale

556

1. Alcènes et dérivés éthyléniques 556
2. Structure de la double liaison C=C 558
3. Réactivité 559

II. Additions de H₂ : hydrogénations catalytique des alcènes

560

1. Bilan et caractéristiques 560
2. Aspect stéréochimique 560
3. Notions sur le mécanisme de la catalyse hétérogène 561
4. Application 562

III. Additions électrophiles ioniques

563

1. Hydrohalogénéation : addition des halogénures d'hydrogène 563
2. Hydratation : addition d'eau en milieu acide 566
3. Halogénéation : addition de dihalogènes 568
4. Autres additions électrophiles 571

IV. Conclusion

572

EXERCICES

573

CORRECTION DES EXERCICES

576

CHAPITRE 5 : DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DES ALCANES

585

I. Présentation générale

585

1. Dérivés monohalogénés des alcanes 585
2. Structure de la liaison carbone-halogène 586
3. Réactivité 587

II. Les réactions de substitution nucléophile

588

1. Présentation 588
2. Observations expérimentales 589
3. Substitution nucléophile bimoléculaire : S_N2 590
4. Substitution nucléophile monomoléculaire : S_N1 592
5. Compétition S_N1/S_N2 594

III. Les réactions d'élimination**597**

1. Présentation

597

2. Observations expérimentales

598

3. Élimination bimoléculaire : E2

599

4. Élimination monomoléculaire : E1

601

5. Compétition E1/E2

602

IV. Compétition substitution/élimination**603**1. Compétition $S_N1/E1$

604

2. Compétition $S_N2/E2$

604

3. Détermination du mécanisme le plus probable

605

V. Conclusion**606****EXERCICES****608****CORRECTION DES EXERCICES****613****CHAPITRE 6 : LES ALCOOLS****626****I. Présentation des alcools****626**

1. Définitions

626

2. Structure

627

3. Réactivité des alcools

628

II. Propriétés nucléophiles des alcools et des ions alcoolates : Synthèse d'éther-oxydes**631**

1. Position du problème

631

2. Conditions opératoires

631

3. Mécanisme

632

4. Obtention d'éther-oxydes cycliques

633

III. Propriétés électrophiles des alcools : Rupture de la liaison C-O**633**

1. Halogénéation des alcools

633

2. Déshydratation des alcools

637

IV. Propriétés oxydoréductrices des alcools**640**

1. Définition du nombre d'oxydation en chimie organique

640

2. Présentation de l'oxydation ménagée des alcools

641

V. Conclusion**644****EXERCICES****645****CORRECTION DES EXERCICES****648****CHAPITRE 7 : LES COMPOSÉS CARBONYLÉS : ALDÉHYDES ET CÉTONES****656****I. Présentation des composés carbonylés****656**

1. Définitions

656

2. Structure

657

3. Réactivité des aldéhydes et cétones

658

II. Additions nucléophiles sur les composés carbonylés**659**

1. Présentation

659

2. Addition nucléophile de composés oxygénés (alcool et eau) : formation de liaisons C-O

660

3. Addition nucléophile de composés azotés (amines, ammoniac et dérivés) : formation de liaisons C-N

667

4. Addition nucléophile d'ions cyanure : formation de liaison C-C

669

5. Addition nucléophile d'hydrures métalliques : formation de liaisons C-H

671

III. Réactivité liée aux hydrogènes en α du groupe carbonyle	671
1. Équilibre céto-énolique	671
2. Réactions des ions énolates : Aldolisation – Cétolisation – Crotonisation	675
IV. Propriétés oxydoréductrices des composés carbonylés	680
1. Oxydation des aldéhydes	681
2. Réduction des composés carbonylés	682
V. Conclusion	684
EXERCICES	685
CORRECTION DES EXERCICES	690
TABLES DE DONNÉES	701